

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 1999년 제 11043 호
Application Number

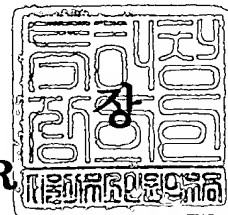
출원 년 월 일 : 1999년 03월 30일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)

2000 년 02 월 03 일

RECEIVED
FEB 16 2000
TC 1100 MAIL ROOM

특 허 청
COMMISSIONER



RECEIVED
APR 21 2000
TECHNOLOGY CENTER 2800



919980003346



00240030000000000000

	발행	사무관	과장
결재			
주인등록증확인 여부 :			

【서류명】 출원인 정보변경(경정) 신고서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 1999. 12. 07

【출원인】

【영칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 9-1998-000334-6

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 성명(영칭)의 국문표기

【변경(경정)전】 삼성전관 주식회사

【변경(경정)후】 삼성에스디아이 주식회사

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 성명(영칭)의 영문표기

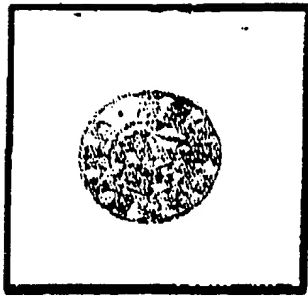
【변경(경정)전】 Samsung Display Devices Co., Ltd.

【변경(경정)후】 Samsung SDI Co., Ltd.

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 출원인인감

【변경(경정)후】 출원인인감



【위지】 특허법시행규칙 제9조· 실용신안법시행규칙 제27조· 의장법시행규칙 제28조
및 상표법시행규칙 제23조의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다.

대리인

이영필 (인)

【첨부서류】 1. 기타첨부서류_1용[법인동기부등본]

【서류명】	출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	3
【제출일자】	1999.03.30
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성전관 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-000513-0
【대리인】	
【성명】	이상현
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-000525-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON,HO JIN
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김승기
【성명의 영문표기】	KIM,Seung Kee
【주민등록번호】	700716-1267612
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 황상문
【성명의 영문표기】 HWANG, Sang Moon
【주민등록번호】 690919-1703313
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 노영배
【성명의 영문표기】 ROH, Young Bae
【주민등록번호】 610729-1047825
【우편번호】 330-300
【주소】 충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김원호 (인) 대리인
 이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	2 면	2,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	4 항	237,000 원
【합계】		268,000 원

【첨부서류】

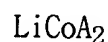
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

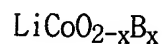
【요약】

구조적 안정성, 열적 안정성이 우수한 양극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하기 위한 것으로서, 입자 크기가 1-5 μm 인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μm 인 이차 입자를 형성하는 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 제조하고, 상기 분말을 금속 알콕사이드 용액으로 코팅하고, 상기 금속 알콕사이드 용액이 코팅된 분말을 열처리하여 표면에 금속 산화물이 코팅된, 입자 크기가 1-5 μm 인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μm 인 이차 입자를 형성하는 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 제공한다.

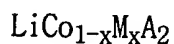
[화학식 1]



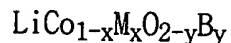
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 1 내지 4에서, A는 O, S, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, B는 s, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, M은 Al, Mg, Cr 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된다.)

택되는 전이 금속; Sr; La 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 란타나이드 금속이고, $0 < x < 1$ 이며, $0 < y < 1$ 이다)

【대표도】

도 5

【색인어】

리튬이차전지, 양극활물질, 금속산화물, 금속알콕사이드

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법{POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 LiCoO_2 분말의 SEM 사진.

도 2는 본 발명의 비교예에서 사용되는 LiCoO_2 분말의 SEM 사진.

도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 전지를 4.3V까지 충전시킨 후 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 다른 실시예 및 비교예에 따른 전지를 4.3V까지 충전시킨 후 양극판의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프.

도 5는 본 발명의 다른 실시예 및 비교예에 따른 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】****<6> 산업상 이용 분야**

<7> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 구조적 안정성, 열적 안정성이 우수한 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

<8> 종래 기술

<9> 최근 전자 장비의 소형화 및 경량화가 실현되고 휴대용 전자 기기의 사용이 일반화됨에 따라, 휴대용 전자 기기의 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬 이차 전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

<10> 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해액 또는 폴리머 전해질을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

<11> 이러한 리튬 이차 전지의 음극(anode) 활물질로서 리튬 금속이 사용되기도 하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우에는 전지의 충방전 과정중 리튬 금속의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전지 단락 및 전지 폭발의 위험성이 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 구조 및 전기적 성질을 유지하면서 가역적으로 리튬이온을 받아들이거나 공급할 수 있으며 리튬 이온의 삽입 및 탈리시 반쪽 셀 포텐셜이 리튬 금속과 유사한 탄소계 물질이 음극 활물질로서 널리 사용되고 있다.

<12> 리튬 이차 전지의 양극(cathode) 활물질로는 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코겐화(chalcogenide) 화합물이 사용되며, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물이 실용화되어 있다. 상기 양극

활물질 중 LiNiO_2 는 충전 용량이 크지만 합성하기가 어려운 단점이 있으며, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 활물질은 합성이 용이하고, 값이 비교적 싸며, 환경 오염도 적은 장점이 있으나, 용량이 작다는 단점이 있다. 또한 LiCoO_2 는 실온에서 $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 정도의 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이므로 널리 사용되고 있으나, 고율 충방전시 안정성이 낮다는 문제가 있다.

<13> 일반적으로 이러한 복합 금속 산화물들은 고체 상태의 원료 분말을 혼합하고, 이를 소성하는 고상 반응법에 의하여 제조된다. 예를 들면, 일본 특허 공보 평 8-153513호에는 Ni(OH)_2 와 Co(OH)_2 또는 Ni과 Co를 함유하는 수산화물을 혼합하고 열처리한 후, 분쇄, 입도 분별 등의 과정을 거쳐 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 다른 방법으로는, LiOH , Ni 산화물 및 Co 산화물을 반응시키고, 이를 $400 \sim 580^\circ\text{C}$ 에서 1차 소결하여 초기 산화물을 형성한 후, $600 \sim 780^\circ\text{C}$ 에서 2차 소결하여 완전한 결정성 활물질을 제조하기도 한다.

<14> 상기 방법에 의하여 제조된 활물질은 구조적 안정성 및 열적 안정성이 낮다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 구조적 안정성 및 열적 안정성이 높은 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 입자 크기가 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 인 하나 이

상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μ m인 이차 입자를 형성하는 하기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질은 표면에 금속 산화물이 코팅된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

<17> [화학식 1]

<18> LiCoA_2

<19> [화학식 2]

<20> $\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$

<21> [화학식 3]

<22> $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$

<23> [화학식 4]

<24> $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$

<25> (상기 화학식 1 내지 4에서, A는 O, S, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, B는 S, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, M은 Al, Mg, Cr 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속(transition metal); Sr; 또는 La 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 란타나이드(lanthinide) 금속이고, $0 < x < 1$ 이며, $0 < y < 1$ 이다.)

<26> 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질의 제조 방법으로서, 입자 크기가 1-5 μ m인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μ m인 이차 입자를 형성하는 상기 화학식 1 내지 4의 화합물 중에서 선택되는 화합물의 분말을 제조하고; 상기 분말을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고; 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조

방법을 제공한다.

<27> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<28> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이다.

<29> [화학식 1]

<30> LiCoA_2

<31> [화학식 2]

<32> $\text{LiCoO}_{2-x}\text{B}_x$

<33> [화학식 3]

<34> $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{A}_2$

<35> [화학식 4]

<36> $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-y}\text{B}_y$

<37> (상기 화학식 1-4에서, A는 O, S, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, B는 S, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, M은 Al, Mg, Cr 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속; Sr; 또는 La 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 란타나이드(lanthinide) 금속이고, $0 < x < 1$ 이며, $0 < y < 1$ 이다.)

<38> 상기 화학식 1 내지 4의 화합물을 합성하기 위해서, 코발트 하이드록사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트 등의 코발트 염과 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등의 리튬염을 원하는 당량비로 혼합한다. 또한, LiF 또는 NaS를 더욱 첨가할 수 도 있다.

<39> 혼합 방법은 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하여 코발트 염과 리튬 염의 혼합물을 제조한다. 이때, 코발트 염과 리튬 염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하는 것이 바람직하다.

<40> 이와 같은 공정을 통하여 제조한 코발트 염과 리튬 염의 혼합물을 약 400-600℃ 온도에서 열처리함으로써 준 결정(semi crystalline) 상태의 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 제조하거나, 약 400-550℃에서 1-5시간 동안 1차 열처리하고 700-900℃에서 10-15시간 동안 2차 열처리함으로써 결정 상태의 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 제조한다. 결정 상태의 화합물 분말 제조시 1차 열처리 온도가 400℃보다 낮으면 코발트 염과 리튬 염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기가 어렵다. 상기 열처리 공정은 건조 공기를 블로잉(blowing)하는 조건 하에서 1~5℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 상기 일정 시간 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

<41> 이어서, 제조된 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

<42> 상기 방법으로 제조한 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말은 입자 크기가 1-5 μm 인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μm 인 이차 입자를 형성한다. 이와 같은 방법으로 화학식 1 내지 4의 화합물 로 이루어진 군

에서 선택되는 분말을 제조하여 사용할 수도 있지만, 상업적으로 유통되는 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말 중에서 입자 크기가 1-5 μm 인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μm 인 이차 입자를 형성하는 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 사용하여도 된다.

<43> 다음으로 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 금속 알콕사이드 용액으로 코팅한다. 상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 범용 코팅 방법을 사용할 수 있으나, 가장 간편한 코팅법으로서 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 상기 알코올에 대하여 1~10중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조한다. 상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti 및 V 등을 사용할 수 있으며, Mg를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 알코올로는 메탄올 또는 에탄올을 사용할 수 있다. 상기 금속의 농도가 1중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액으로 상기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 5중량%를 초과하면 금속 알콕사이드 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

<44> 이와 같이 금속 알콕사이드 용액이 코팅된 분말을 120℃ 오븐에서 약 5시간 동안 건조시킨다. 이 건조 공정은 분말 내에 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 역할을 한다.

<45> 금속 알콕사이드 용액이 코팅된 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 500-800℃로 열처리한다. 상기 열처리 공정으로 금속 알콕사이드

용액이 금속 산화물로 변화함으로써 결국, 입자 크기가 1-5 μm 인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μm 인 이차 입자를 형성하는 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 양극 활물질로서, 표면에 금속 산화물이 코팅된 활물질이 제조된다. 활물질 표면에 형성된 금속 산화물은 상기 코발트와 금속 알콕사이드 용액으로부터 유래된 금속의 복합 금속 산화물 또는 금속 알콕사이드 용액으로부터 유래된 금속의 산화물 등으로 여겨진다. 예를 들면, LiCoO_2 를 알루미늄 알콕사이드 졸로 코팅한 후 열처리함으로써 코발트와 알루미늄의 복합 금속 산화물 및/또는 알루미늄의 산화물이 표면 처리된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 더욱 균일한 결정성 활물질을 제조하기 위해 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉하는(blowing) 조건하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때, 열처리 온도가 500 $^{\circ}\text{C}$ 보다 낮으면 코팅된 금속 알콕사이드 용액이 결정화되지 않으므로 이 활물질을 전지에 적용하면 리튬 이온의 이동이 방해받을 수 있다.

<46> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<47> 실시예 1

<48> LiOH 1몰과 Co(OH)_2 1몰을 증류수에 용해하였다. 이 혼합물이 충분히 반응할 수 있을 정도로 충분한 양의 에탄올을 첨가한 후, 에탄올이 거의 없어질 때까지 몰타르 그라인더 혼합을 실시하였다.

<49> 상기 혼합물을 건조 공기를 블로잉(blowing)하는 조건하에 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 동안 1

차 열처리한 후, 재혼합(remixing)하여 균일하게 분산시킨 후, 다시 750℃에서 12시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 이때 온도는 3℃/분의 속도로 승온하였고, 각 온도에서 일정 시간 유지한 후 자연 냉각하였다.

<50> 상기한 방법으로 제조된 결정성 LiCoO_2 분말은 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 인 일차 입자가 다수개 모여 입자 크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 이차 입자를 형성한 상태이다. 이 LiCoO_2 분말을 Mg-메톡사이드 용액에 약 10분 정도 담근 후 분말을 Mg-메톡사이드 용액과 분리하였다. 이 분말을 120℃ 오븐에서 약 5시간 건조시켜 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 제조하였다. 상기 표면에 Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 건조 공기를 ब्लowing하는 조건 하에 600℃에서 약 10시간동안 열처리를 실시하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

<51> 이와 같이 제조된 활물질, 도전제(카본, 상품명: 슈퍼 P), 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드, 상품명: KF-1300) 및 용매(N-메틸피롤리돈)를 혼합하여 양극 활물질 조성물 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 테이프 형태로 캐스팅하여 양극을 제조하였다.

<52> 상기 양극, 대극으로서 Li-금속, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 1:1 부피비의 혼합물에 1M의 LiPF_6 를 포함시킨 전해액을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<53> 실시예 2

<54> 실시예 1에서, Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 600℃에서 열처리하는 대신 700℃에서 열처리를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<55> 비교예 1

- <56> 실시예 1에서, 표면이 매끈하며 입자 크기가 $10\mu\text{m}$ 인 단일 입자로 이루어진 LiCoO_2 분말(상품명:NC-10, 제조사: Nippon Chemical)을 Mg-메톡사이드 용액에 담근 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <57> 비교예 2
- <58> 비교예 1에서, Mg-메톡사이드가 코팅된 LiCoO_2 분말을 600°C 에서 열처리하는 대신 700°C 에서 열처리를 실시한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- <59> 도 1은 실시예 1 및 실시예 2에서 사용한 LiCoO_2 분말의 SEM 사진이며, 도 2는 비교예 1 및 비교예 2에서 사용한 LiCoO_2 분말의 SEM 사진이다. 도 1에서 보이는 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에서 사용한 LiCoO_2 분말은 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 인 일차 입자가 다수개 모여 입자 크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 이차 입자를 형성한 상태임을 알 수 있으며, 비교예 1 및 비교예 2에서 사용한 LiCoO_2 분말은 표면이 매끈하며 입자 크기가 $10\mu\text{m}$ 인 단일 입자로 이루어진 LiCoO_2 분말임을 알 수 있다.
- <60> 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전지를 4.3V로 충전한 후, 해체하여 LiCoO_2 의 구조가 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 로 바뀐 극판을 회수하였다. 이 극판에 대하여 DSC(differential scanning calorimetry) 분석을 실시한 후, 그 결과를 도 3에 나타내었다. DSC를 측정하는 이유는 충전된 양극 활물질의 열적 안정성을 확인하기 위해서이다. 충전 상태의 양극 활물질은 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 구조를 가지며, 이러한 구조를 갖는 물질은 구조적으로 불안정하기 때문에 온도를 올리면 금속과 결합되어 있는 산소(Co-O)가 분해되며, 이렇게 분해된 산소는 전지 내부에서 전해액과 반응하여 폭발할 수 있는 기회를 제공하기 때문에 산소 분해 온도와 그때의 발열량이 전지의 안정성에 중요한 영향을 미친다.

<61> 도 3에서, (A)는 비교예 1에서 사용된 LiCoO_2 분말, (A600)은 비교예 1의 Mg-알루미늄 옥사이드 용액으로 코팅한 LiCoO_2 분말, (B)는 실시예 1에서 사용된 LiCoO_2 분말, (B600)은 실시예 1의 Mg-알루미늄 옥사이드 용액으로 코팅한 LiCoO_2 분말의 DSC 결과이다. (A600)이 (A)에 비해 산소 분해 온도가 더 낮으므로 표면이 매끈하면서도 단일 입자로 이루어진 LiCoO_2 분말을 금속 알루미늄 옥사이드 용액으로 처리하는 경우, 열적 안정성이 더 낮아지는 결과를 초래함을 알 수 있다. 이에 반해, (B600)이 (B)에 비해 산소 분해 온도도 상승하고 발열량도 비교적 작아진 것으로 보아 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 인 일차 입자가 다수개 모여 입자 크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 이차 입자를 형성한 상태의 LiCoO_2 분말을 금속 알루미늄 옥사이드 용액으로 처리하는 경우, 열적 안정성이 향상됨을 알 수 있다. 상기한 결과는 도 1 및 도 2의 SEM 사진에서 보이듯이 실시예 1 및 비교예 1에서 사용된 LiCoO_2 분말의 형상의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 표면이 매끄럽고 입자 하나의 크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 LiCoO_2 분말에 비해, 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 인 일차 입자가 다수개 모여 입자 크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 이차 입자를 형성한 상태의 LiCoO_2 분말이 비표면적이 크고, 표면이 굴곡져 있으므로 금속 알루미늄 옥사이드 용액으로 표면을 처리하는 효과가 더 크게 나타나는 것으로 생각된다.

<62> 실시예 2 및 비교예 2에서 제조한 전지를 4.3V로 충전한 후, 해체하여 LiCoO_2 의 구조가 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 로 바뀐 극판을 회수하였다. 이 극판에 대하여 DSC(differential scanning calorimetry) 분석을 실시한 후, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서, (A)는 비교예 2에서 사용된 LiCoO_2 분말, (A700)은 비교예 2의 Mg-알루미늄 옥사이드 용액으로 코팅한 LiCoO_2 분말, (B)는 실시예 2에서 사용된 LiCoO_2 분말, (B700)은 실시예 1의 Mg-알루미늄 옥사이드 용액으로 코팅한 LiCoO_2 분말의 DSC 결과이다. 이 결과 역시, 표면이 매끄럽고 입자 하나의 크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 LiCoO_2 분말에 비해, 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 인 일차 입자

가 다수개 모여 입자 크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 이차 입자를 이루는 LiCoO_2 분말이 금속 알콕사이드 용액으로 표면 처리하는 효과가 더 우수한 것으로 나타났다.

<63> 도 4에서, (A700)은 실시예 2에 따른 전지, (B700)은 비교예 2에 따른 전지, (A)는 실시예 2에서 사용된 LiCoO_2 분말을 표면 처리없이 활물질로 사용한 전지, (B)는 비교예 2에서 사용된 LiCoO_2 분말을 표면 처리없이 활물질로 사용한 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 것이다. 도 4의 결과에서 보이는 바와 같이, 금속 알콕사이드 용액으로 처리한 (A700) 및 (B700)이 그렇지 않은 (A) 및 (B)에 비해 우수한 사이클 수명 특성을 나타냄을 알 수 있으며, 특히 실시예 2 (A700)의 경우 표면 처리에 의한 사이클 수명 특성 향상이 정도가 더욱 크게 나타남을 알 수 있다.

<64> 실시예 3

<65> LiOH , Co(OH)_2 및 LiF 를 혼합하여 결정성 LiCoF_2 분말을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<66> 실시예 4

<67> LiOH , Co(OH)_2 및 LiF 를 혼합하여 결정성 LiCoS_2 분말을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<68> 상기 실시예 3 내지 4에서 사용한 LiCoF_2 와 LiCoS_2 의 분말을 SEM으로 관찰한 결과 실시예 1과 유사하게 나타났으므로, 실시예 3 내지 4에서 사용한 분말도 미세 일차 입자가 다수개 모여 거대 이차 입자를 형성한 상태임을 알 수 있다. 또한, 실시예 3 내지 4에서 사용한 LiCoF_2 와 LiCoS_2 의 분말과 Mg-알콕사이드 용액으로 코팅한 LiCoF_2 와 LiCoS_2

의 분말의 DSC를 측정한 결과 상기 실시예 1과 유사하게 열적 안정성이 향상되었음을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

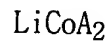
<69> 입자 크기가 1-5 μm 인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μm 인 이차 입자를 형성하는 LiCoO_2 분말의 표면에 금속 알콕사이드 용액을 코팅한 후, 열처리하여 제조한 본 발명에 따른 양극 활물질은 열적 안정성 및 구조적 안정성이 우수하므로 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】

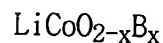
【청구항 1】

입자 크기가 1-5 μm 인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μm 인 이차 입자를 형성하는 하기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질은 표면에 금속 산화물이 코팅된 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

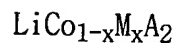
[화학식 1]



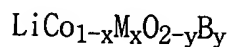
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 1 내지 4에서, A는 O, S, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, B는 s, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, M은 Al, Mg, Cr 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속; Sr; 또는 La 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 란타나이드 금속이고, $0 < x < 1$ 이며, $0 < y < 1$ 이다)

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti 및 V으로 이루어진 그룹에서 선택되는 금속의 산화물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 3】

입자 크기가 1-5 μ m인 하나 이상의 일차 입자가 모여 입자 크기가 10-30 μ m인 이차 입자를 형성하는 화학식 1 내지 4의 화합물 중에서 선택되는 화합물의 분말을 제조하고;

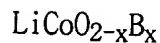
상기 분말을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고;

상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

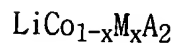
[화학식 1]



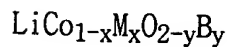
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 1 내지 4에서, A는 O, S, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, B는 s, F 및 P로 이루어진 군에서 선택되며, M은 Al, Mg, Cr 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되며)

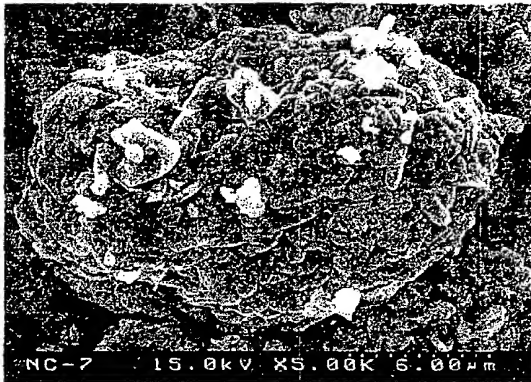
택되는 전이 금속; Sr; 또는 La 및 Ce으로 이루어진 군에서 선택되는 란타나이드 금속이고, $0 < x < 1$ 이며, $0 < y < 1$ 이다)

【청구항 4】

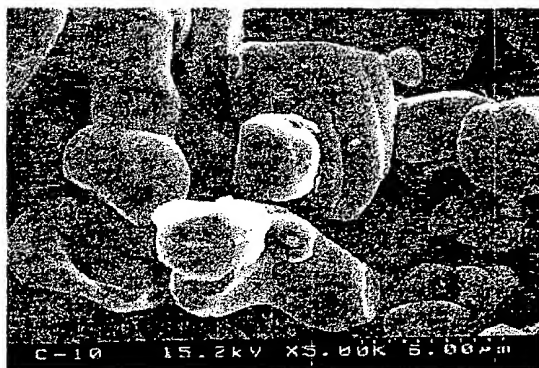
제 3항에 있어서, 상기 열처리 공정은 공기 또는 산소 분위기 하에서 500-800℃로 실시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【도면】

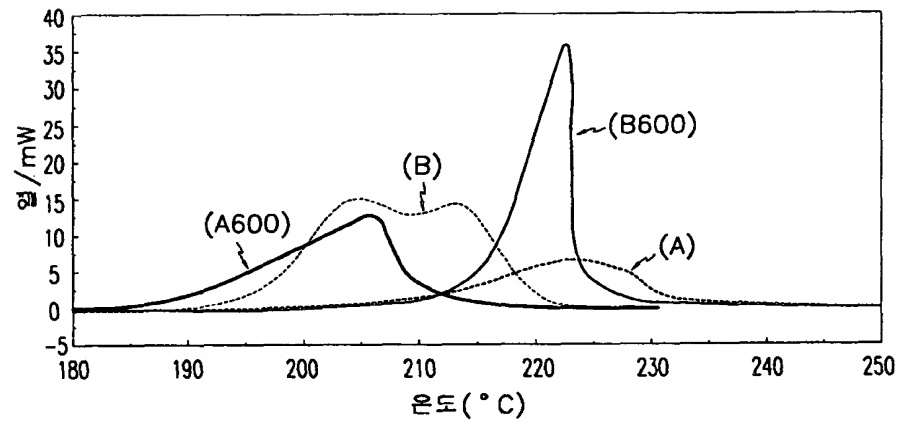
【도 1】



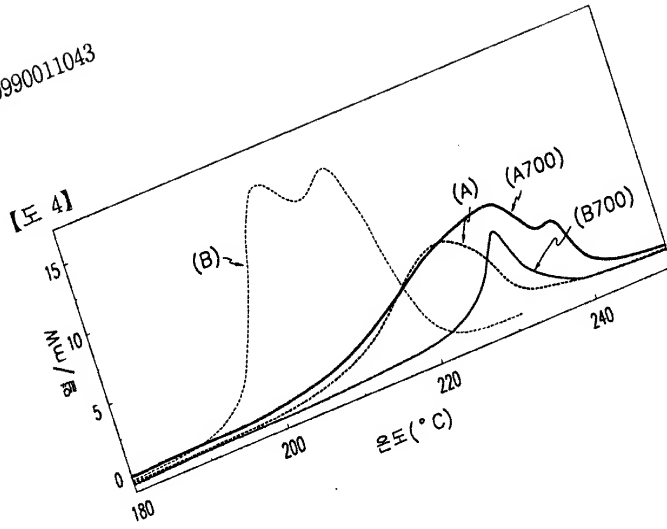
【도 2】



【도 3】



1019990011043



【도 5】

